



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 522 375 A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 92110855.1

⑮ Int. Cl. 5: C08F 8/04, C08F 8/06

⑭ Anmeldetag: 26.06.92

⑯ Priorität: 09.07.91 DE 4122655

⑯ Anmelder: BAYER AG

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
13.01.93 Patentblatt 93/02

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI

⑰ Erfinder: Weider, Richard, Dr.

Quettingerstrasse 78

W-5090 Leverkusen 3(DE)

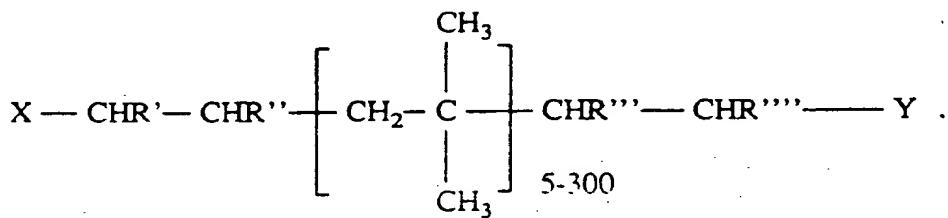
Erfinder: Scholl, Thomas, Dr.

Alte Wipperfürther Strasse 24a

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

⑯ Gesättigte, flüssige, durch spezielle Gruppen endfunktionalisierte Isobutylenpolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von niedrigviskosen Kautschukmischungen.

⑯ Gesättigte, flüssige, durch spezielle Gruppen endfunktionalisierte Isobutylenpolymere mit niedrigem Molekulargewicht und niedriger Viskosität der Struktur



werden hergestellt durch Ozonolyse hochmolekularer, Dienmonomere enthaltender Isobutylen-Dien-Copolymerer in Lösung. Stabilisierung der nach der Ozonbehandlung entstehenden Produkte durch Zugabe von Peroxidzersetzern und anschließende Reduktion mittels Wasserstoff in Anwesenheit von Hydrierkatalysatoren unter Drücken von 10 bis 300 bar und Temperaturen von 20 bis 300 °C gegebenenfalls in Gegenwart von Schwefel oder Aminen oder Ammoniak.

EP 0 522 375 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gesättigten, flüssigen, durch spezielle Gruppen endfunktionalisierte Isobutylenpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht und niedriger Viskosität, neue endfunktionalisierte Isobutylenpolymere sowie deren Verwendung zur Herstellung von z.B. niedrigviskosen Kautschukmischungen.

5 Endständig funktionalisierte, flüssige Isobutylenpolymere sind bereits bekannt. In der US-Patentschrift 3 427 351 wird die Herstellung eines gesättigten Carboxylterminiertem Isobutylenpolymeren durch oxidative Spaltung der durch Ozonolyse von Isobutylen-Dien-Copolymeren erhaltenen Ozonide beschrieben.

Diese über oxidative Spaltung der primär entstehenden Ozonolyseprodukte gewonnenen Polymere mit 10 -COOH-Gruppen bieten nur eine beschränkte Palette an Vernetzungsagentien, da sie nur mit Epoxiden oder Salzen vernetzbar sind. Die Verwendung anderer Härter, z.B. zur schnelleren Aushärtung, ist nicht möglich.

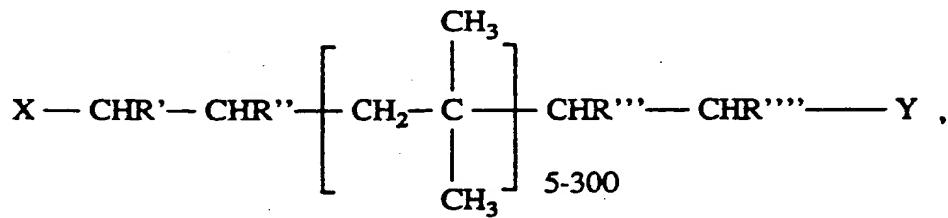
Die Umwandlung der durch Ozonbehandlung von geeigneten Olefin-Dien-Copolymeren erhaltenen Produkte mit Hydrazin oder Hydroxylamin zu Hydrazonen oder Oximen, die zur Härtung mit Epoxyharzen geeignet sind, wird in der DE-OS 2 147 874 beschrieben.

15 Die Umsetzungsprodukte enthalten eine hydrolytisch und oxidativ sehr empfindliche -C=N-N- oder -C=N-O- Gruppierung (s. z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 6/3 und 7/1), was ihre Verwendung stark einschränkt.

In EP 0 012 316 wird eine Arbeitsweise zur Herstellung von gesättigten Carboxyl- oder Hydroxyendgruppen enthaltenden Polymeren durch Ozonisierung eines ein Dien enthaltenden Olefincopolymeren in 20 einem speziellen Lösungsmittelgemisch und anschließender Spaltung der Ozonide durch Oxidation zu Carboxyl- und/oder Reduktion mittels komplexer Hydride zu Hydroxylgruppen beschrieben.

Die Verwendung von komplexen Hydriden zur Reduktion der nach der Ozonbehandlung entstehenden Produkte, wie sie in obiger Patentschrift (EP 0 012 316) erwähnt wird, ist zur Gewinnung größerer Mengen, wie sie für die technische Anwendung solcher reaktiven Polymere benötigt werden, nicht übertragbar. Die 25 komplexen Hydride sind, wie jedem Fachmann bekannt, sehr hydrolyseempfindlich und zum Teil selbstentzündlich mit Wasser, was ihre Verwendung im größeren Maßstab wegen des Sicherheitsrisikos stark einschränkt. Bei Verwendung von äquivalenten Mengen solcher Reduktionsmittel entstehen außerdem durch Salzbildung nach kurzer Zeit ein festes, unrührbares Gel (siehe z.B. Journal of Polymer Science, A2 (1964), S. 5316), das sich erst nach weiterer, wegen der Nichtrührbarkeit des Gels risikoreichen Zugabe 30 eines sehr großen Überschusses (s. Beispiel 22 obiger Patentschrift) an Reduktionsmittel wieder löst. Der Überschuß muß nach beendeter Reduktion unter heftiger Wasserstoffentwicklung vernichtet und die Lösung des Polymeren noch durch Waschen von Salzen befreit und getrocknet werden. Insgesamt ist eine solche Verfahrensweise nicht in technischem Maßstab durchführbar.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen, gesättigten Polymeren 35 der Struktur



45

worin

R', R'', R''' und R'''' für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe stehen und mindestens zwei der Reste Wasserstoff bedeuten, mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 300 bis 10 000, bevorzugt 500 bis 5 000, und im wesentlichen an den Enden der Polymerkette befindlichen Gruppen X und Y der Bedeutung OH, SH, 50 NR'R<sup>2</sup>, N=C=O oder N=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei X=Y gilt und die Anzahl der Gruppen X+Y pro Polymer 1,8 bis 2,5 beträgt.

durch Ozonolyse eines hochmolekularen, 0,5 bis 15 Mol-% eines Dienmonomeren enthaltenden Isobutylen-Dien-Copolymeren in Lösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die nach der Ozonbehandlung entstehenden Produkte durch Zugabe von Peroxidzersettern stabilisiert werden und durch Reduktion mittels

55 Wasserstoff in Anwesenheit von Hydrierkatalysatoren unter Drücken von 10 bis 300 bar und Temperaturen von 20 bis 300 °C gegebenenfalls in Gegenwart von Schwefel oder Aminen der Struktur NHR'R<sup>2</sup> gespalten werden und, sofern es sich bei dem Amin um Ammoniak handelt, die entstandenen NH<sub>2</sub>-Gruppen gegebenenfalls anschließend durch Umsetzung mit Phosgen oder mit Ketonen oder Aldehyden in die

Gruppen  $N=C=O$  oder  $N=C(R^2)_2$  umgewandelt werden,  
wobei

5       $R^1$  für Wasserstoff oder  $r$  einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls Hydroxyl- oder Amingruppen tragenden  $C_1$ - bis  $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffrest und

10      $R^2$  für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen  $C_1$  bis  $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffrest stehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an einem hochmolekularen, festen Polymerisat durchgeführt, welches durch Copolymerisation von Isobutylen mit 0,5 bis 15 Mol-%, bevorzugt konjugierte Diene, wie 10 Butadien, Isopren, 2-Chlorbutadien-(1,4), 2-Brom-butadien-(1,4), Pentadien, Hexadien, 2-Ethylbutadien-(1,3), 2-Propylbutadien-(1,3), 2-Phenylbutadien-(1,3), 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), 2-Methylpentadien-(1,3) oder 15 3-Propoxyhexadien-(1,3) erhältlich und z.B. unter der Bezeichnung Butylkautschuk kommerziell verfügbar ist. Besonders bevorzugt ist Isopren als Dienmonomer. Die Diene liegen dabei im wesentlichen in der 1,4-Position verknüpft vor. Geringe Anteile 1,2-Verknüpfung, wie sie in allen kommerziell erhältlichen Butylkautschuken vorhanden ist und die sich nicht vollständig unterdrücken lässt, führen zu ebenfalls geringen 20 Anteilen seitenständiger funktioneller Gruppen und damit zu solchen Polymeren mit mehr als 2 funktionellen Gruppen pro Polymerkette.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polymere enthalten ca. 1,8 bis 2,5, bevorzugt 1,8 bis 2,2, funktionelle Gruppen pro Polymerkette.

20     Das beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Ausgangspolymerisat hat eine Mooney-Viskosität (ML 1+8, 125 °C) von ca. 30 bis 80, bevorzugt 40-70, und Molekulargewichte  $M_n$  von mindestens 80 000. Wesentlich geringere Molgewichte führen zu Produkten mit weniger als 1,8 funktionellen Gruppen pro Polymerkette. Das Molekulargewicht kann aber in weiten Grenzen variieren und reicht bevorzugt von  $M_n$  100 000 bis 1 000 000.

25     Die endständigen funktionellen Gruppen  $OH$ ,  $SH$ ,  $NR^1R^2$ ,  $N=C=O$  oder  $-N=C(R^2)_2$  der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere sind je nach Natur des Dienmonomeren im Ausgangspolymerisat an primäre und/oder sekundäre Kohlenstoffatome gebunden. Bei dem bevorzugten Dienmonomer Isopren liegen z.B. die endständigen funktionellen Gruppen in den erfindungsgemäßen Polymeren im Verhältnis 1:1 als Strukturen der Formeln  $-CH_2-CH_2-X$  und  $CH_2-CH(CH_3)-X$  vor, wobei  $X$  für die jeweilige 30 funktionelle Gruppe steht.

35     Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das hochmolekulare Isobutylen-Dien-Copolymere in üblicher Weise einer Ozon enthaltenden gasförmigen Strömung ozonisiert, die in einem üblichen Ozongenerator aus reinem Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden trockenen Gasgemisch, wie Luft, erzeugt wird. Der Ozongehalt des Gasstromes beträgt bis zu 15 Vol-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Vol-%. Zur Ozonolyse wird das Copolymer in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem gesättigten, gegebenenfalls halogenierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff oder Ether gelöst. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Pentan, Hexan, Cyclohexan, Leichtbenzine, Petrolether, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Tetrachlorethan oder Gemische daraus. Die Konzentration des Copolymeren im Lösungsmittel wird so gewählt, daß die Viskosität der Lösung zur Dispersion des Ozon 40 führenden Gases geeignet ist. Bevorzugt liegt sie bei 5 bis 30 Gew.-%.

Die Ozonolyse wird im Temperaturbereich von -20 bis 100 °C, bevorzugt -10 bis 25 °C, durchgeführt.

Die Ozonmenge ergibt sich aus dem Grad der Ungesättigung im Copolymeren und dem gewünschten Ausmaß des Abbaus, wobei pro Mol Doppelbindungen im Copolymer ein Mol Ozon zur vollständigen Spaltung verbraucht wird. Ein unerwünschter Überschuß an Ozon bei dem erfindungsgemäßen Verfahren 45 läßt sich in der Praxis durch Bestimmung der Säurezahl, die erst nach Verbrauch aller Doppelbindungen anwächst, vermeiden.

Nach erfolgter Ozonolyse wird das entstandene Produkt stabilisiert, um eine unerwünschte Oxidation durch gebildete Peroxide zu verhindern. Als stabilisierende Mittel werden Peroxidzersetzer verwendet, wie sie z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 8, S. 63 f, beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind wäßrige Lösungen von Natriumborhydrid oder Formaldehyd. Eine ebenfalls mögliche Stabilisierung durch druckloses Einleiten von Wasserstoff in die mit geringen Mengen eines Hydrikkatalysators versetzte Ozonolyselösung ist dagegen in technischem Maßstab wegen der erhöhten Explosionsgefahr der entstehenden Ozon- bzw. Sauerstoff-Wasserstoffgemische nicht durchführbar. Die Menge an Peroxidzersettern beträgt 1 bis 4, bevorzugt 1-2 mol pro mol eingeleitetes Ozon.

55     In einem sich anschließenden Verfahrensschritt wird gegebenenfalls in Gegenwart von Schwefel oder primären Aminen reduziert. Der Schwefel oder die Amine können dabei vor oder zusammen mit dem Hydrikkatalysator oder ber. its vor der Stabilisierung zugegeben werden. Es eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren elementare Schwefel oder Schwefelwasserstoff oder Ammoniak sowie primäre aliphati-

sche, cycloaliphatische oder aromatische Amine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, sec.-Butylamin, Isobutylamin, tert.-Butylamin, Hexylamin, 2-Ethyl-hexylamin und Cyclohexylamin, oder Anilin sowie primäre, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische hydroxy- oder aminsubstituierte Amine, wie 2-Aminoethanol, 2-(2-Aminoethylamino)-ethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, Ethyleniamin, Diethylentriamin, 1-Amino-2-diethylaminoethan, 1,2-Diaminopropan, Hexamethylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, 5-Amino-1-aminoethyl-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, Phenylldiamin, 4-Amino-diphenylamin, 2,4-Diamino-1-methylbenzol oder Bis-(4-amino-phenyl)-methan.

Besonders bevorzugt ist Ammoniak und die Verfahrensweise ohne Verwendung von Schwefel oder Aminen. Ohne Verwendung von Schwefel oder Aminen entstehen die Polymere mit OH-Gruppen.

Die Menge des zugegebenen Schwefels, Schwefelwasserstoffs oder der Amine beträgt ca. 10 bis 200, bevorzugt 50-100 mol pro mol eigeleitetem Ozon.

Als Reduktionsmittel wird Wasserstoff in Gegenwart von an sich bekannten Hydrierkatalysatoren wie Palladium, Platin, Platinkohle, Raney-Nickel oder Kupferchromit verwendet. Die Katalysatoren können dabei sowohl in freier Form als auch auf einem üblichen Trägermaterial eingesetzt werden. Bevorzugte Hydrierkatalysatoren sind Raney-Nickel und Kupferchromit. Bei Zusatz von Schwefel können nur schwefelaktive Hydrierkatalysatoren, z.B. Sulfide oder Polysulfide des Kobalts, Nickels, Eisens oder Molybdäns verwendet werden. Die Katalysatormenge beträgt dabei ca. 10 bis 100 g, bevorzugt 30-70 g pro kg Polymer.

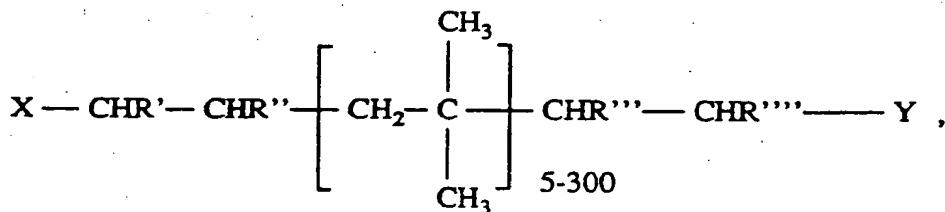
Das Lösemittel kann bei der Reduktion, außer im Fall von halogenierten Lösemitteln, das gleiche wie das bei der Ozonolyse verwendete sein. Vorteilhaft werden jedoch polare Lösemittel wie Tetrahydrofuran und/oder Dioxan verwendet. Auf das Lösungsmittel kann aber auch verzichtet werden.

Nach der Zugabe des Hydrierkatalysators wird vorzugsweise bei Drücken von 100 und 300 bar und Temperaturen von 50 bis 200 °C gegebenenfalls in Gegenwart des Schwefels oder des Amins hydriert.

Der Fortschritt der Reduktion kann z.B. durch Beurteilung der Intensität der Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup> im Infrarotspektrum verfolgt werden, die bei vollständigem Umsatz verschwindet.

Die bei der Verwendung von Ammoniak als Amin entstehenden Polymere mit NH<sub>2</sub>-Gruppen können gegebenenfalls im Anschluß an die Reduktion nach an sich bekannten Verfahren (siehe Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 8, S. 199 ff und Chemical Reviews 63 (1963) S.489 ff) z.B. durch Umsetzung mit Phosgen zu den Gruppen N=C=O oder durch Umsetzung mit Ketonen oder Aldehyden der Struktur O=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> zu den Gruppen N=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> umgewandelt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare flüssige, gesättigte Polymere der Struktur



worin

R', R'', R''' und R'''' für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe stehen und mindestens zwei der Reste Wasserstoff bedeuten,

mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 300 bis 10 000 und im wesentlichen an den Enden der Polymerkette befindlichen Gruppen X und Y der Bedeutung SH, NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, N=C=O oder -N=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei X=Y gilt und die Anzahl der Gruppen X+Y pro Mol Polymer 1,8 bis 2,5 beträgt, und

50 R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls Hydroxyl- oder Amingruppen tragenden C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest stehen.

55 Bevorzugt sind solch Polymere, die 1,8 bis 2,2 Mol Gruppen der Struktur NHR<sup>1</sup> oder N=C=O pro Mol Polymer enthalten und wo sich die Gruppen an den Enden der Polymerkette befinden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten flüssigen Polymere eignen sich insbesondere zur Herstellung von niedrigviskosen, mit Ruß oder anderen bekannten Füllstoffen gefüllten Kautschukmi-

schungen. Die Mooney-Viskosität der Kautschukmischungen ist von der Füllstoffart und -menge abhängig. Sie liegt bevorzugt unterhalb von 50 (ML 4, 125 °C).

Diese Kautschukmischungen sind wegen ihrer sehr guten Fließfähigkeit besonders zur Herstellung von sehr dünnwandigen oder kompliziert geformten Gummiartikeln im Gieß-, Spritzguß-, RIM- oder Extrusions-

5 verfahren durch Vulkanisation mit polyfunktionellen Vernetzungsmitteln geeignet. Sie erlauben außerdem durch ihre geringe Viskosität die lösungsmittelfreie Beschichtung von Geweben. Dem Gummiartikeln werden dabei die Eigenschaften des Butylkautschuks wie hohe Wetterstabilität und Oxidationsresistenz sowie geringe Permeabilität für Gase verliehen. Die Wahl der Vernetzungsmittel richtet sich nach den vorhandenen Endgruppen in den flüssigen Kautschuken und nach der gewünschten Vulkanisationsgeschwindigkeit. Die gewünschten Eigenschaften und die Vernetzungskinetik lassen sich dabei in weiten Grenzen variieren. Für die Endgruppen -OH, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> und -N=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> eignen sich z.B. Polyisocyanate, für die Endgruppen -OH, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> und -SH Polyexpoxide und für die Endgruppe -N=C=O Polyhydroxyverbindungen und Polyamine. Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen dabei eine gegenüber der -OH oder -COOH Endgruppe wesentlich erhöhte Vernetzungsgeschwindigkeit mit den genannten Vernetzungsmitteln.

10 15 Darüberhinaus eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Herstellung von Oligomeren, die zur Herstellung von Kunststoffen wie Polyamiden, Polyester, Polycarbonaten oder Polyurethan(harnstoff)en dienen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

a) 400 g Isobutylen-Isopren-Kautschuk mit einem Isoprengehalt von 1,6 Mol-% und einer Mooney-Viskosität von 51 (ML 1 + 8, 125 °C) (Polysar Butyl 301, Handelsprodukt Polysar) werden in 1,5 l Petrolether gelöst. In die Lösung wird unter Rühren bei 0 bis 10 °C ein mit Ozon angereicherter Sauerstoffstrom (50 l/h, Ozonmenge ca. 4 g/h) eingeleitet, bis die berechnete Menge Ozon (2,75 g) aufgenommen ist. Nach Spülen mit Stickstoff wird eine Lösung von 5 g Natriumborhydrid in 20 ml 50 %igem Ethanol unter starkem Rühren zugegeben und solange gerührt, bis mit Iod-Stärke-Papier keine Peroxide mehr nachweisbar sind. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Im IR-Spektrum des zurückbeleibenden Öls erscheint eine starke Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup>.

b) Das Öl wird in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Zusatz von 20 g Raney-Nickel bei 200 °C und 150 bar Wasserstoffdruck hydriert, bis die IR-Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup> verschwunden ist. Nach Filtration wird das Lösemittel abdestilliert. Das entstandene OH-terminierte Polymer hat ein Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 4 320 g/Mol (durch GPC-Bestimmung) und weist eine OH-Zahl (durch Titration nach der Acetylierungsmethode bestimmt) von 25 bis 26 auf.

##### Beispiel 2

40 Das Öl aus Beispiel 1a) wird in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Zusatz von 20 g Raney-Nickel und 200 g Ammoniak bei 150 °C und 150 bar Wasserstoffdruck hydriert, bis die IR-Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup> verschwunden ist. Nach Filtration wird das Lösemittel abdestilliert. Das entstandene NH<sub>2</sub>-terminierte Polymer hat ein Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 4 450 g/Mol (durch GPC-Bestimmung) und weist eine NH-Zahl (durch Titration mit HCl bestimmt) von 25 bis 26 auf.

##### Beispiel 3

a) Beispiel 1a) wird mit 400 g eines Isobutylen-Isoprenkautschuks mit einem Isoprengehalt von 2,2 Mol-% und einer Mooney-Viskosität von 47 (ML 1 + 8, 125 °C) (Polysar Butyl 402, Handelsprodukt Polysar) wiederholt. Als Lösungsmittel wird Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die berechnete Ozonmenge beträgt 3,75 g. Anstelle der Natriumborhydrierlösung werden 20 ml einer 45 %igen wässrigen Formaldehydlösung zugegeben. Die so behandelte Lösung ist nach Trocknen peroxidfrei.

b) Das entstandene Öl wird wie in Beispiel 1b) behandelt. Man erhält ein OH-terminiertes flüssiges Polymer mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 3 150 g/Mol (durch GPC-Bestimmung). Es weist eine OH-Zahl von 34,5 bis 35,5 auf.

##### Beispiel 4

# EP 0 522 375 A1

Das Öl aus Beispiel 3a) wird wie in Beispiel 2 behandelt. Man erhält ein NH<sub>2</sub>-terminiertes flüssiges Polymer mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 3 540 g/Mol (durch GPC-Bestimmung). Es weist eine NH-Zahl (durch Titration mit HCl bestimmt) von 31,5 bis 32,5 auf.

## 5 Beispiel 5

Beispiel 4 wird wiederholt, dabei werden jedoch an Stelle von Ammoniak 200 g Methylamin eingesetzt. Das erhaltene NHCH<sub>3</sub>-terminierte Polymer hat eine NH-Zahl von 29.

## 10 Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

Das Öl aus Beispiel 1a) wird in 3 l absolutem Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wird langsam unter Ausschluß von Feuchtigkeit die berechnete Menge (1,14 g) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben und kräftig gerührt. Nach einigen Minuten beginnt die Viskosität der Lösung zu steigen bis sie sich nach ca. 20 Minuten verfestigt. Erst nach Zugabe von weiteren 2 l Tetrahydrofuran und 10 g Lithiumaluminiumhydrid bildet sich wieder eine rührbare Lösung. Der Überschuß von Lithiumaluminiumhydrid wird unter Stickstoffatmosphäre unter heftiger Wasserstoffentwicklung durch Isopropanol und Wasser hydrolysiert und das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wird in 2 l Petrolether aufgenommen und mit Wasser salzfrei gewaschen, wobei sich nur langsam trennende Emulsionen entstehen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das so hergestellte OH-terminierte Polymer hat eine OH-Zahl von 21.

## Beispiel 7

25 Das NH<sub>2</sub>-terminierte Polymer aus Beispiel 4 wird in 1 l Chlorbenzol gelöst und bei 0 °C in eine Lösung von 100 g Phosgen in 500 ml Chlorbenzol getropft. Dann wird die Temperatur langsam bis 80 °C gesteigert und das Lösemittel anschließend unter reduziertem Druck abdestilliert. Nach Trocknen im Hochvakuum wird der NCO-Gehalt des erhaltenen NCO-terminierten Polymere titrimetrisch zu 2,1% bestimmt.

## 30 Beispiel 8

Das NH<sub>2</sub>-terminierte Polymer aus Beispiel 4 wird in 1 l Cyclohexan gelöst und unter Zusatz von 50 ml 2-Butanon und 1 g saurem Ionenaustauscherharz am Wasserabscheider bis zu Ende der Kondensation erhitzt. Das IR-Spektrum des nach Eindampfen und Trocknen erhaltenen Imin-terminierten Polymers zeigt 35 bei 1600 cm<sup>-1</sup> eine charakteristische Bande.

## Beispiel 9

Beispiel 3a) wird wiederholt. Das nach Eindampfen erhaltene Öl wird in 500 ml Cyclohexan aufgenommen, mit 5 g frisch hergestelltem Cobaltpolysulfid (Zusammensetzung ca. CoS<sub>3</sub>) und 10 g Schwefel versetzt und bei 200 bar und 150 °C mit Wasserstoff hydriert. Die Lösung wird filtriert, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und das Lösemittel und restlicher Schwefelwasserstoff im Vakuum entfernt. Der Schwefelgehalt beträgt nach der Elementaranalyse 1,9 Gew.-%.

## 45 Beispiel 10

Das NH<sub>2</sub>-terminierte Polymer aus Beispiel 4 wird in einem Haake-Kneter mit Ruß N550 gemäß folgender Tabelle vermischt und die Mooney-Viskositäten (ML 4, 125 °C) bestimmt:

50

Beispiel	Polymer	Teile	Teile Ruß	Mooney
10a	Bsp. 4	100	30	18,3
10b	Bsp. 4	100	40	23,5
10c	Bsp. 4	100	50	39,4
55	10d (Vergleich)	100	40	58,5

## Beispiel 11

Im folgenden Beispiel wird die erhöhte Reaktivität der erfindungsgemäßen Polymere gegenüber Vernetzungsmitteln deutlich. Eine Lösung des jeweiligen Polymeren (10 g in 50 ml THF) wird mit 1 g Phenylisocyanat versetzt und der Gehalt an NCO-Gruppen in der Lösung über die Zeit titrimetrisch verfolgt:

a) OH-Polymer aus Beispiel 3b) (Vergleich)

5

10

Zeit	NCO-Gehalt
1 min	8,2 mmol
10 min	7,0 mmol
30 min	4,7 mmol
60 min	2,9 mmol

b) NH<sub>2</sub>-Polymer aus Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

15

20

Zeit	NCO-Gehalt
1 min	6,3 mmol
10 min	3,2 mmol
30 min	2,2 mmol
60 min	2,2 mmol

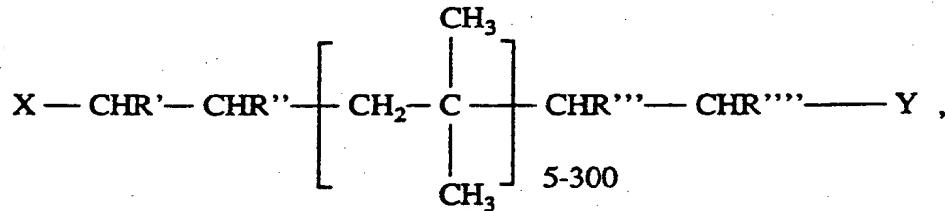
### Patentansprüche

25

1. Verfahren zur Herstellung von flüssigen, gesättigten Polymeren der Struktur

30

35



worin

40

R', R'', R''' und R'''' für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe stehen und mindestens zwei der Reste Wasserstoff bedeuten, mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 300 bis 10 000 und im wesentlichen an den Enden der Polymerkette befindlichen Gruppen X und Y der Bedeutung OH, SH, NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, N=C=O oder N=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei X=Y gilt und die Anzahl der Gruppen X+Y pro Polymer 1,8 bis 2,5 beträgt,

45

50

durch Ozonolyse eines hochmolekularen, 0,5 bis 15 Mol-% eines Dienmonomeren enthaltenden Isobutylen-Dien-Copolymeren in Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Ozonbehandlung entstehenden Produkt durch Zugabe von Peroxidzersetzern stabilisiert werden und durch Reduktion mittels Wasserstoff in Anwesenheit von Hydrierkatalysatoren unter Drücken von 10 bis 300 bar und Temperaturen von 20 bis 300 °C gegebenenfalls in Gegenwart von Schwefel oder Aminen der Struktur NHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> gespalten werden und, sofern es sich bei dem Amin um Ammoniak handelt, die entstandenen NH<sub>2</sub>-Gruppen gegebenenfalls anschließend durch Umsetzung mit Phosgen oder mit Ketonen oder Aldehyden in die Gruppen N=C=O oder N=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> umgewandelt werden,

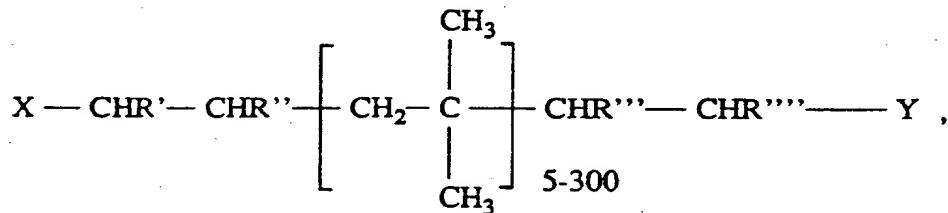
55

wobei

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls Hydroxyl- oder Amingruppen tragenden C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen C<sub>1</sub> bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest stehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß hochmolekulare, 0,5 bis 15 Mol-% Isopren enthaltende Isobutylen-Isopren-Copolymere zur Ozonolyse eingesetzt werden.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Stabilisierung eine wäßrig-alkoholische Natriumhydridlösung oder eine wäßrige Formaldehydlösung eingesetzt wird.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Abwesenheit von Schwefel Raney-Nickel, Kupferchromit oder Platin-Katalysatoren und bei Anwesenheit von Schwefel Sulfide oder Polysulfide der Nebengruppenmetalle als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden.
- 15 5. Flüssige, gesättigte Polymere der Struktur



25 worin

R', R'', R''' und R'''' für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe stehen und mindestens zwei der Reste Wasserstoff bedeuten, mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 300 bis 10 000 und im wesentlichen an den Enden der Polymerkette befindlichen Gruppen X und Y der Bedeutung SH, NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, N=C=O oder -N=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei X=Y gilt und die Anzahl der Gruppen X+Y pro Mol Polymer 1,8 bis 2,5 beträgt,

30 und

35 R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls Hydroxyl- oder Amingruppen tragenden C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest stehen.

40 6. Polymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1,8 bis 2,2 Mol Gruppen der Struktur -SH, -NHR<sup>1</sup> oder -N=C=O pro Mol Polymer enthalten, die sich im wesentlichen an den Enden der Polymerkette befinden.

45 7. Verwendung der nach Anspruch 1 erhaltenen Polymere zur Herstellung von gefüllten, mit polyfunktionalen Vernetzungsmitteln über die reaktiven Endgruppen vulkansierbaren Kautschukmischungen mit niedriger Mooney-Viskosität.

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 0855

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der möglichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
Y	EP-A-0 382 405 (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) * das ganze Dokument *-----	1-7	C08F8/04 C08F8/06
Y	DE-A-1 520 311 (MONTECATINI EDISON S.P.A) * Seite 1 - Seite 6: Ansprüche 1,2 *-----	1-7	
X	US-A-4 358 566 (VER STRATE) * Beispiel 5 *-----	1-5	
A	FR-A-1 497 289 (MONSANTO COMPANY) * Ansprüche *-----	1-5	
A	GB-A-1 170 097 (MONSANTO COMPANY) * Seite 1, Zeile 44 - Seite 5, Zeile 45 *-----	6,7	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL.5)			
C08F C08C			
Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort	Abgeschlussdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	23 SEPTEMBER 1992	KAUmann, E. K.-H.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderer Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		L : aus anderer Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur		A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**